

Beschreibung

Blaues Farbmittel mit besonders hoher Reinheit und positiver triboelektrischer Steuerwirkung.

5

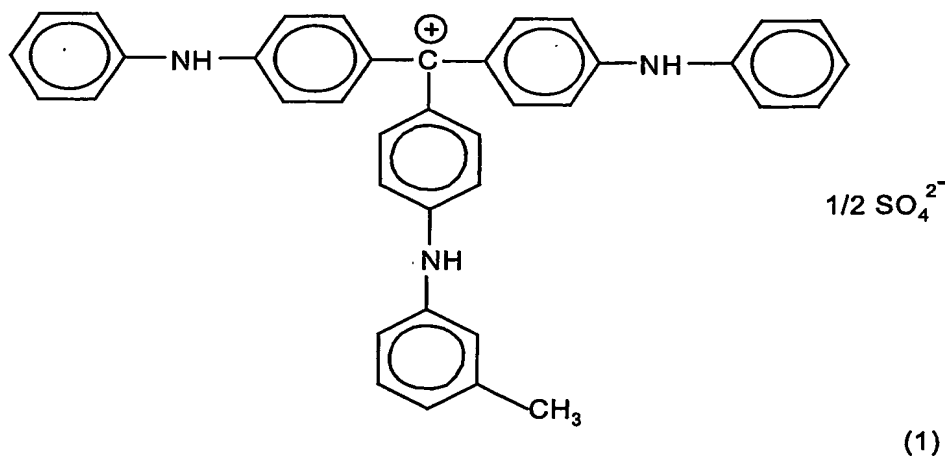
Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Triphenylmethanfarbmittel. Triphenylmethanfarbmittel sind von großer industrieller Bedeutung in der Produktion von blauen Druckfarben.

- 10 In der US 3,671,553 wird ein spezielles Verfahren zur Herstellung besonders reiner Triphenylmethanfarbstoffe beschrieben. Dennoch enthalten die so hergestellten Produkte bis zu 1 % Aniline (nach HPLC) als Rückstand aus der Synthese.
- 15 In der US 5,061,585 wird ein speziell substituiertes Triaminotriphenylmethanfarbmittel als positives Ladungssteuermittel für elektrophotographische Toner und Entwickler beschrieben. Diese Verbindung weist jedoch einen relativ hohen Gehalt an umweltkritischen Verunreinigungen, insbesondere an Anilin und Chlorbenzol, auf. Anilin und Chlorbenzol stellen hierbei Edukte für die Synthese der
- 20 Zielsubstanz dar, die durch nicht vollständige Umsetzung oder Überschüsse als Verunreinigungen durch den gesamten Herstellungsprozess in das Endprodukt mitgeführt werden. So beträgt der Anilin-Gehalt, gemessen mittels Gaschromatographie im Head-Space-Gläschen (GC-HS) nach thermischer Exposition bei 120°C für 1 Stunde, zwischen ca. 1000 und 2500 ppm, während
- 25 mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) von vollständig in Methanol gelösten Proben ca. 9000-10000 ppm Anilin gemessen werden. Bei der beschriebenen Verbindung wird auch ein deutlicher Chlorbenzol-Peak detektiert. Triphenylmethanfarbmittel mit einem Anilingehalt unter 2000 ppm (nach HPLC) sind bislang noch nicht bekannt.
- 30 Es bestand daher die Aufgabe, Triaminotriphenylmethan-Farbmittel mit einem Gehalt an primären aromatischen Aminen, insbesondere Anilin und m-Toluidin, unter 2000 ppm bereitzustellen.

Weiterhin war es die Aufgabe, das Farbmittel mit deutlich verringertem Gehalt an anorganischen Kationen und Anionen, wie beispielsweise Na^+ , K^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} oder Cl^- bereitzustellen. Dieser reduzierte Gehalt an anorganischen Ionen kann
5 gemessen werden.

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch ein neuartiges Reinigungs- und Isolierungsverfahren, wie nachstehend beschrieben, gelöst werden kann.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (1)



- 15 durch Friedel-Crafts-Alkylierung von p-Chlorbenzotrichlorid mit Chlorbenzol, Substitution des aromatisch gebundenen Chlors durch Anilin und m-Toluidin, alkalische Hydrolyse zur Farbstoffbase und Ausfällen als Farbbasensulfat der Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass das Farbbasensulfat
- a) in Wasser aufgenommen und einer ersten Wasserdampfdestillation
20 unterzogen, anschließend filtriert und gegebenenfalls bei 50 bis 180°C getrocknet wird,
- b) der Presskuchen mit Wasser versetzt bzw. das gegebenenfalls getrocknete Farbbasensulfat mit Wasser angeteigt,
- c) einer weiteren Wasserdampfdestillation und Filtration unterzogen
25 d) und einer Trocknung bei 50 bis 180°C unterworfen wird.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Verbindung der Formel (1), gekennzeichnet durch einen Gehalt an primären aromatischen Aminen, insbesondere Anilin und m-Toluidin, von weniger als 2000 ppm, vorzugsweise weniger als 1000 ppm, insbesondere weniger als 500 ppm, bestimmt durch HPLC.

- 5 Hierzu wird die Verbindung der Formel (1) bei 120°C für etwa 1 Stunde getrocknet, in Methanol gelöst und durch HPLC analysiert (Elutionsmittel: Methanol/Wasser; Säule: RP-select B).

- Die erfindungsgemäße Verbindung ist auch dadurch gekennzeichnet, dass der besagte Amin-Gehalt, gemessen mittels GC-HS nach thermischer Belastung bei
10 120°C für 1 Stunde, unterhalb von 800 ppm liegt, bevorzugt unter 500 ppm, besonders bevorzugt unter 300 ppm.

Während bei der HPLC-Methode der gesamte Amin-Gehalt der Substanz erfasst wird (Amin + Amin-Sulfat), wird bei der GC-HS-Methode nur der flüchtige Anteil der Verbindungen im Gasraum über der Substanz detektiert.

15

Ferner liegt der Chlorbenzol-Gehalt nach Konditionierung bei 120°C für 1 Stunde und Messung mittels GC-HS unterhalb von 500 ppm, bevorzugt unter 150 ppm, besonders bevorzugt unter 70 ppm.

- 20 Zudem liegt die Leitfähigkeit einer 5 %igen wässrigen Dispersion des erfindungsgemäßen Produkts zwischen 0,001 und 1,5 mS/cm, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1 mS/cm.

- Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren folgendermaßen
25 durchgeführt: Zunächst wird eine Friedel-Crafts-Reaktion von p-Chlorbenzotrichlorid mit Chlorbenzol unter katalytischer Einwirkung von Aluminiumtrichlorid durchgeführt. Anschließend findet die Substitution des aromatisch gebundenen Chlors des Friedel-Crafts-Produkts durch Anilin und m-Toluidin in chlorbenzolischer Lösung statt. Im nächsten Schritt wird das
30 resultierende Zwischenprodukt mit wässriger Natronlauge zur freien "Farbstoffbase" hydrolysiert. Danach erfolgt die Fällung des gewünschten Produkts als "Farbbasensulfat" aus der chlorbenzolischen Lösung mit wässriger Schwefelsäure-Lösung in einer Fällkaskade mit nachgeschalteter Filtration.

Anschließend erfolgt eine Aufnahme des gefällten Produkts in 70 bis 100°C, vorzugsweise 90 bis 100°C heißem Wasser und eine anschließende Wasserdampf-Destillation sowie eine nachgeschaltete wässrige Filtration zur Entfernung des wasserlöslichen Anilin-Sulfats. Danach kann das Produkt in einem

5 Trockenprozess, beispielsweise in einem Etagentellertrockner, Umlufttrockner oder Schaufeltrockner, oder in einer Kombination davon, bei einer Temperatur von 50 bis 180°C, bevorzugt bei 80 bis 160°C, besonders bevorzugt bei 90 bis 150°C getrocknet werden, gegebenenfalls unter Vakuum bis zu 10^{-4} bar, beispielsweise bei 50 bis 100 mbar. Nach der Filtration wird der Produkt-Presskuchen mit Wasser

10 in einem Verhältnis von 1:1 bis 1:1000, bevorzugt 1:2 bis 1:100, besonders bevorzugt 1:2 bis 1:50, versetzt, bzw. bei gegebenenfalls durchgeführter Trocknung das so erhaltene getrocknete Produkt in den beschriebenen Verhältnissen angeteigt, und erneut einer Wasserdampf-Destillation und Filtration unterzogen. Danach kann erneut eine Trocknung, unter gleichen Bedingungen wie oben

15 beschrieben, erfolgen. Der zusätzliche Versetzungs-Schritt des Presskuchens mit Wasser bzw. der Anteigschritt des getrockneten Materials mit Wasser, gefolgt von der Wasserdampf-Destillation und Filtration kann 1 bis 10 mal, vorzugsweise zwei- bis viermal, wiederholt werden, wobei nach der letztmaligen Wiederholung in jedem Falle eine Trocknung des Presskuchens, wie oben beschrieben,

20 durchgeführt wird.

Um die Wirksamkeit der Entfernung der Verunreinigungen aus dem Produkt zu erhöhen, kann es sinnvoll sein, bereits vor der ersten Wasserdampfdestillation und/oder vor einer oder mehreren weiteren Wasserdampfdestillationen eine Nassmahlung der wässrigen Produktsuspension durchzuführen, beispielsweise

25 mittels einer Zahnscheibenmühle, Stiftmühle oder Perlmühle, wobei man eine Teilchengröße d_{50} von 5 nm bis 1 mm, vorzugsweise von 1 μ m bis 600 μ m, für die gemahlenen Partikel in der Suspension erhält. Durch diesen Schritt wird die Zugänglichkeit des Wassers zu den Verunreinigungen in den eingeschlossenen Partikeln erhöht und somit die Entfernung mittels Wasserdampfdestillation und

30 wässriger Filtration effizienter.

Anschliessend kann das getrocknete Farbbasensulfat durch Mahlung auf eine gewünschte Teilchengröße eingestellt werden. Vorteilhaft sind hier beispielsweise

Luftstrahlmühlen, Schneidmühlen, Hammermühlen, Perlmühlen sowie Prallmühlen. Die angestrebte Teilchengröße, mittels lichtmikroskopischer Auswertung oder Laserlichtbeugung bestimmt, und definiert durch den d_{50} -Wert, liegt zweckmäßigerweise zwischen $0,01\ \mu\text{m}$ und $1000\ \mu\text{m}$, bevorzugt zwischen $0,1$ und $500\ \mu\text{m}$ und ganz besonders bevorzugt zwischen $0,5$ und $400\ \mu\text{m}$. Besonders vorteilhaft ist es, wenn durch die Mahlung eine enge Teilchengröße resultiert. Bevorzugt ist ein Bereich $\Delta (d_{95}-d_{50})$ von kleiner als $500\ \mu\text{m}$, insbesondere kleiner als $400\ \mu\text{m}$.

Die erfindungsgemäße Verbindung enthält überwiegend kristalline, aber auch amorphe Anteile.

Das erfindungsgemäße Produkt lässt sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben. Hochmolekulare organische Materialien sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen. Darüberhinaus ist das erfindungsgemäße Produkt auch geeignet als Farbmittel in Gummimaterialien, Büroartikeln, Holzanstrich- und Reinigungsmitteln sowie Künstlermalfarben. Typische Druckfarben sind z.B. Offsetdruckfarben, Illustrationstiefdruckfarben sowie Druckfarben für den wässrigen und lösemittelhaltigen Verpackungsdruck und den Flexodruck. Die erfindungsgemäße Verbindung kann als Farbmittel für Druckfarben beispielsweise durch Überführung in eine sulfonierte Stufe und Nachbehandlung des Produkts zu einem Pulver oder einer Paste eingesetzt werden. Typische Handelsnamen sind hierbei beispielsweise Reflex Blau R54, Reflex Blau A5H-R, Reflex Blau A5H-R31, Reflex Blau A6H-R, Reflex Blau A6H-R31 oder Reflex Blau A6L-R31. Typische Lacke

sind Autoserien- und Reparaturlacke, Industrielacke sowie Bautenanstrichfarben (z.B. Kunststoffputze oder Dispersionsanstrichfarben). Typische Kunststoffeinfärbungen sind z.B. solche in Hart- und Weich-PVC (Polyvinylchlorid), Polyolefinen oder Polystyrolen.

- 5 Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, das erfindungsgemäße Produkt als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen.
- 10 Bezogen auf das einzufärbende, hochmolekulare organische Material setzt man das erfindungsgemäße Produkt in einer Menge von 0,05 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, ein.

- Das erfindungsgemäße Produkt ist auch geeignet als Farbmittel und
- 15 Ladungssteuermittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner. Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-,
- 20 Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

25

- Des weiteren ist das erfindungsgemäße Produkt geeignet als Farbmittel und Ladungssteuermittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz,
- 30 Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen. Als Ladungs-steuermittel bewirkt das Produkt hierbei eine Erhöhung des elektrostatischen Eigenverhaltens des Pulvers oder Pulverlackes. Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und

hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische

5 Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

- 10 Das erfindungsgemäß eingesetzte blaue Farbmittel kann auch mit weiteren positiv oder negativ steuernden Ladungssteuermitteln kombiniert werden, um gute anwendungstechnische Aufladbarkeiten zu erzielen, wobei die Gesamt-Konzentration der Ladungssteuermittel zweckmäßig zwischen 0,01 und 70 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,05 und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt
- 15 zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners, Entwicklers, Pulvers oder Pulverlacks.

Als weitere Ladungssteuermittel kommen beispielsweise in Betracht:
andere Triphenylmethane; Ammonium- und Immoniumverbindungen,

- 20 Iminiumverbindungen; fluorierte Ammonium- und fluorierte Immoniumverbindungen; biskationische Säureamide; polymere Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate, Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene, ringförmig verknüpfte Oligosaccharide
- 25 (Cyclodextrine) und deren Derivate, insbesondere Borester-Derivate, Interpolyelektrolytkomplexe (IPECs); Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen, insbesondere Salicylat-Metall-Komplexe und Salicylat-Nichtmetallkomplexe, Salze ionischer Struktursilikate, Hydroxycarbonsäure-Metall-Komplexe und Hydroxycarbonsäure-Nichtmetallkomplexe, Benzimidazolone; Azine, Thiazine oder
- 30 Oxazine, die im Colour Index als Pigments, Solvent Dyes, Basic Dyes oder Acid Dyes aufgeführt sind.

Besonders bevorzugt sind die nachfolgend genannten Ladungssteuermittel, die einzeln oder in Kombination miteinander mit dem erfindungsgemäß verwendeten blauen Farbmittel kombiniert werden können:

Triphenylmethane, wie z.B. beschrieben in US-A-5 061 585;

- 5 Ammonium- und Immoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in US-A-5 015 676;

Fluorierte Ammonium- und fluorierte Immoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in US-A-5 069 994; biskationische Säureamide, wie z.B. beschrieben in WO 91/10172; Diallylammoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in

- 10 DE-A-4 142 541, DE-A-4 029 652 oder DE-A-4 103 610;

Arylsulfid-Derivate, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 031 705;

Phenolderivate, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 258 651;

Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in US-A-5 021 473 und US-A-5 147 748;

- 15 Calix(n)arene, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 385 580;

Benzimidazolone, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 347 695;

Ringförmig verknüpfte Oligosaccharide, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 418 842;

Polyestersalze, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 332 170;

Cyclooligosaccharid-Verbindungen, wie z.B. beschrieben in DE-A-197 11 260;

- 20 Inter-Polyelektrolyt-Komplexe, wie z.B. beschrieben in DE-A-197 32 995, Salze ionischer Struktursilikate, wie z.B. beschrieben in PCT/EP 00/11217.

Weiterhin geeignet, insbesondere für Flüssigtoner, sind oberflächenaktive, ionische Verbindungen und sogenannte Metallseifen.

Besonders geeignet sind alkylierte Arylsulfonate, wie Bariumpetronate,

- 25 Calciumpetronate, Bariumdinonylnaphthalensulfonate (basisch und neutral), Calciumdinonylsulfonat oder Dodecylbenzolsulfonsäure-Na-salz und Polyisobutylen succinimide (Chevrons Oloa 1200).

Weiterhin geeignet sind Soyalecithin und N-Vinylpyrrolidon-Polymere.

Weiterhin geeignet sind Natriumsalze von phosphatierten Mono- und Diglyceriden

- 30 mit gesättigten und ungesättigten Substituenten, AB- Diblockcopolymere von A: Polymere von 2-(N;N)di-methylaminoethyl-methacrylat quarternisiert mit Methyl-p-toluolsulfonat, und B: Poly-2-ethylhexylmethacrylat.

Weiterhin geeignet, insbesondere in Flüssigtonern, sind di- und trivalente Carboxylate, insbesondere Aluminium-tristearat, Bariumstearat, Chromstearat, Magnesiumoktat, Calciumstearat, Eisennaphthalit und Zinknaphthalit.

Weiterhin sind geeignet chelatisierende Ladungssteuermittel (EP 0 636 945 A1),

- 5 metallische (ionische) Verbindungen (EP 0 778 501 A1), Phosphat-Metallsalze, wie in JA 9 (1997)-106107 beschrieben. Weiterhin geeignet sind Azine der folgenden Color-Index-Nummern: C.I. Solvent Black 5, 5:1, 5:2, 7, 31 und 50; C.I. Pigment Black 1, C.I. Basic Red 2 und C.I. Basic Black 1 und 2.

- 10 Das erfindungsgemäß verwendete blaue Farbmittel wird einzeln oder in Kombination miteinander oder mit weiteren, vorstehend genannten Ladungssteuermitteln, in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, in das Bindemittel des jeweiligen
- 15 Toners, Entwicklers, Lacks, Pulverlacks, Elektretmaterials oder des elektrostatisch zu trennenden Polymers homogen, beispielsweise durch Extrudieren oder Einkneten, Perlmahlen oder mit Ultraturrax (Schnellrührer) eingearbeitet. Dabei können die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen als getrocknete und gemahlene Pulver, Dispersionen oder Lösungen, Presskuchen, Masterbatches,
- 20 Präparationen, angeteigte Pasten, als auf geeignete Träger, wie z.B. Kieselgel bzw. mit solchen Trägern vermischt, TiO_2 , Al_2O_3 , Ruß, aus wässriger oder nicht-wässriger Lösung aufgezogene Verbindungen oder in sonstiger Form zugegeben werden. Ebenso können die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen grundsätzlich auch schon bei der Herstellung der jeweiligen Tonerpolymer-Matrix
- 25 zugegeben werden, d.h. im Verlauf von deren Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation, sowie bei der Herstellung von Polymerisationstonern, beispielsweise während der Suspensions-, Emulsionspolymerisation oder bei der Aggregation der Polymersysteme zu Tonerteilchen.
- 30 Das erfindungsgemäße blaue Farbmittel sowie die Ladungssteuermittel können auch in Form feinverteilter wässriger, wässrig-organischer oder organischer Dispersionen eingesetzt werden. Die Teilchengrößen (d_{50} -Werte) liegen zwischen 1 nm und 1 μm , bevorzugt zwischen 50 und 500 nm. Zweckmäßig sind

Konzentrationen an Ladungssteuermittel zwischen 0,01 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion. Die Viskosität einer solchen Dispersion liegt zweckmäßigerweise zwischen 0,5 und 10⁶ mPa s, vorzugsweise zwischen 1 und 5000 mPa s.

- 5 Im Falle wässriger oder wässrig-organischer Dispersionen wird Wasser vorzugsweise in Form von destilliertem oder entsalztem Wasser eingesetzt. Im Fall organischer oder wässrig-organischer Dispersionen werden als organisches Medium ein oder mehrere organische Lösemittel eingesetzt, vorzugsweise aus der Gruppe der ein- oder mehrwertigen Alkohole, deren Ether
- 10 und Ester, z. B. Alkanole, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol,
- 15 Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykolmonomethyl- oder ethyl- oder butylether, Triethylenglykolmonomethyl- oder ethylether; Ketone und Ketonalkohole, wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Di-ethylketon, Methylisobutylketon, Methylpentylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Amide, wie z.B.
- 20 Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon.

- Zur Herstellung stabiler Dispersionen können zusätzlich noch übliche ionische oder nichtionische Dispergierhilfsmittel, wie z.B. Sulfonate, Phosphate, Polyphosphate, Carbonate, Silicate, Hydroxide, Metallseifen, Polymere, wie
- 25 Acrylate, Fettsäurederivate und Glycosidverbindungen, eingesetzt werden. Weiterhin können die Dispersionen Metallkomplexbildner, wie z.B. EDTA oder NTA, enthalten.

- Weiterhin können die Dispersionen noch weitere übliche Zusatzstoffe enthalten,
- 30 wie beispielsweise Konservierungsmittel, Biocide, Antioxidantien, kationische, anionische, amphotere oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen (Tenside und Netzmittel), Entgaser/Entschäumer sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z.B. Polyvinylalkohol, Cellulosederivate oder wasserlösliche natürliche

oder künstliche Harze und Polymere als Filmbildner bzw. Bindemittel zur Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit. Als pH-Regulatoren kommen organische oder anorganische Basen und Säuren zum Einsatz. Bevorzugte organische Basen sind Amine, wie z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, Diisopropylamin, Aminomethylpropanol oder

5 Dimethylaminomethylpropanol. Bevorzugte anorganische Basen sind Natrium-, Kalium-, Lithiumhydroxid oder Ammoniak. Weitere Bestandteile können hydrotrope Verbindungen sein, wie z.B. Formamid, Harnstoff, Tetramethylharnstoff, ϵ -Caprolactam, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Butylglykol, Methylcellosolve, Glycerin, Zucker, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Diethyl-2-

10 imidazolidinon, Thiodiglykol, Natrium-Benzolsulfonat, Na-Xylolsulfonat, Na-Toluolsulfonat, Na-Cumolsulfonat, Na-Benzoat, Na-Salicylat oder Na-Butylmonoglykolsulfat.

Die Konzentration dieser Dispergierhilfsmittel und/oder üblicher Zusatzstoffe in der

15 Dispersion liegt zweckmäßigerweise zwischen 0,001 und 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

Um elektrophotographische Bunttoner herzustellen, können weitere Farbmittel wie organische Buntpigmente, anorganische Pigmente oder Farbstoffe, üblicherweise

20 in Form von Pulvern, Dispersionen, Presskuchen, Lösungen oder Masterbatches zugesetzt werden.

Die organischen Buntpigmente können aus der Gruppe der Azopigmente oder polycyclischen Pigmente oder Mischkristalle (solid solutions) solcher Pigmente sein.

25 Bevorzugte Blau- und/oder Grünpigmente sind Kupferphthalocyanine, wie C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, P. Blue 16 (metallfreies Phthalocyanin), oder Phthalocyanine mit Aluminium, Nickel, Eisen oder Vanadium als Zentralatom, weiterhin Triarylcarbonumpigmente, wie Pigment Blue 1, 2, 9, 10,

30 14, 16, 56, 60, 61, 62, 68, 80. Pigment Green 1, 4, 7, 17, 36, 50, 45; Orange-Pigmente, wie z.B. P.O. 5, 13, 34, 36, 38, 43, 62, 68, 70, 72, 71, 74; Gelbpigmente, wie z.B. P.Y. 12, 13, 14, 17, 74, 83, 93, 97, 111, 120, 122, 139, 151, 154, 155, 174, 175, 176, 180, 174, 185, 194, 213, 214. Rot-Pigmente, wie z.B. P.R. 2, 3, 4, 5, 9, 38,

48, 53, 57, 112, 122, 144, 146, 147, 149, 168, 170, 175, 176, 177, 179, 181, 184, 185, 186, 188, 189, 202, 207, 208, 209, 210, 214, 219, 238, 253, 254, 255, 256, 257, 266, 269, 270, 272, 279. Violett-Pigmente wie P.V. 1, 19, 23, 32, Ruße wie P. Black 7, 11, 33 oder in ihrer oberflächenmodifizierten Form wie in US 5,554,739 beschrieben, Eisen/Mangan-Oxide; weiterhin Mischkristalle wie beispielsweise aus oben beschriebenen Pigmenten wie C.I. Pigment Violett 19 und C.I. Pigment Red 122,

sowie azo-oberflächenmodifizierte Pigmente wie in WO 01/30919 beschrieben.

Die Mischungen können in Form der Pulver, Granulate, durch Mischen von Presskuchen, sprühgetrockneten Presskuchen, Masterbatches sowie durch Dispergieren (Extrusion, Kneten, Walzenstuhlverfahren, Perlmühlen, Ultraturrax, Ultraschall) in Gegenwart eines Trägermaterials in fester oder flüssiger Form (Tinten auf wässriger und nicht-wässriger Basis) sowie durch Flushen in Gegenwart eines Trägermaterials hergestellt werden. Wird das Farbmittel mit hohen Wasser- oder Lösemittelanteilen eingesetzt (> 5 %), so kann das Mischen auch in Gegenwart erhöhter Temperaturen, durch nachträgliches Abkühlen der Mischungs-Masse und durch Vakuum unterstützt ablaufen. Der Flushvorgang kann in Gegenwart oder Abwesenheit von organischen Lösemitteln und von Wachsen ablaufen.

Insbesondere zur Steigerung der Brillanz, aber auch zur Nuancierung des Farbtones bieten sich Mischungen mit organischen Farbstoffen an. Als solche sind bevorzugt zu nennen:

wasserlösliche Farbstoffe, wie z.B. Direct, Reactive und Acid Dyes, sowie

lösemittellösliche Farbstoffe, wie z.B. Solvent Dyes, Disperse Dyes und Vat Dyes.

Als Beispiele seien genannt: C.I. Reactive Yellow 37, Acid Yellow 23, Reactive Red 23, 180, Acid Red 52, Reactive Blue 19, 21, Acid Blue 9, Direct Blue 199, Solvent Yellow 14, 16, 25, 56, 62, 64, 79, 81, 82, 83, 83:1, 93, 98, 133, 162, 174, Solvent Red 8, 19, 24, 49, 89, 90, 91, 92, 109, 118, 119, 122, 124, 127, 135, 160, 195, 212, 215, Solvent Blue 44, 45, Solvent Orange 41, 60, 63, Disperse Yellow 64, Vat Red 41, Solvent Black 45, 27.

Auch können Farbstoffe und Pigmente mit fluoreszierenden Eigenschaften, wie ®Luminole (Riedel-de Haen) eingesetzt werden, beispielsweise um fälschungssichere Toner herzustellen.

5 Weiterhin können die Farbmittel auch in einer speziellen wachsgecoateten Form, wie in der EP-A-1 204 005 beschrieben, in Kombination mit den erfindungsgemäßen Ladungssteuermitteln verwendet werden.

10 Anorganische Pigmente, wie beispielsweise TiO_2 oder BaSO_4 , dienen in Mischungen zur Aufhellung. Weiterhin sind Mischungen mit Effekt-Pigmenten, wie beispielsweise Perlglanz-Pigmenten, Fe_2O_3 -Pigmenten (®Paliochrome) sowie Pigmenten auf Basis cholesterischer Polymere, die in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel unterschiedliche Farbeindrücke ergeben, geeignet.

15 Elektrophotographische Toner und auch Pulverlacke können weiterhin noch Wachse enthalten. Der Begriff "Wachs" bezeichnet eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe, die in der Regel folgende Eigenschaften aufweisen: Bei 20°C knetbar, fest bis brüchig hart, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig; über 40°C ohne Zersetzung schmelzend, schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht
20 fadenziehend, stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit, unter leichtem Druck polierbar.

Als Wachse werden bevorzugt: Naturwachse, wie Pflanzenwachse, z.B. Carnaubawachs, Candellilawachs, und tierische Wachse, z.B. Bienenwachs, 25 modifizierte Naturwachse, wie z.B. Paraffinwachse, Mikrowachse, teilsynthetische Wachse, wie z.B. Montanesterwachse, oder vollsynthetische Wachse, wie Polyolefinwachse, z.B. Polyethylen und Polypropylenwachse, Polyethylenglykolwachse, Cycloolefincopolymerwachse, Amidwachse, wie z.B. N,N'-Distearylethylendiamin, Zirconocenwachse sowie chlor- oder fluorhaltige
30 Polyolefinwachse oder Polyethylen-Polytetrafluorethylen-Wachsmischungen.

Von Interesse ist auch ein elektrophotographischer Toner, Pulver oder Pulverlack, enthaltend 30 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 99,5 Gew.-%, eines

üblichen Bindemittels, beispielsweise ein Styrol-, Styrolacrylat, Styrolbutadien-, Acrylat-, Urethan-, Acryl-, Polyester- oder Epoxidharz oder eine Kombination der letzten beiden, 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, des erfindungsgemäßen Produktes, und
5 gegebenenfalls 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, eines weiteren Farbmittels und/oder Ladungssteuermittels, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners, Pulvers oder Pulverlacks.

10 Ferner kann die erfindungsgemäß beschriebene Verbindung auf „Free-Flow Agents“ als zusätzliches Ladungssteuerelement in suspendierter Form oder in trockener Abmischung aufgebracht werden. Die erfindungsgemäß beschriebene Verbindung kann auch für ein „Carrier-Coating“ eingesetzt werden.

15 Außerdem ist das erfindungsgemäße Produkt als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet. Hierbei kann es auch in Kombination mit anderen Tinten zur Herstellung von beispielsweise magentafarbenen, cyanfarbenen, gelben oder schwarzen Tinten verwendet werden.

20 Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) des erfindungsgemäßen Produkts.

25 Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, des erfindungsgemäßen Produkts, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

30 "Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% des erfindungsgemäßen Produkts, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-%
5 Wachs und 1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Produkts. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis
10 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein. Typische Zusatzstoffe und Hilfsmittel sind z.B. in US-PS 5,560,760 beschrieben.

Ferner ist die erfindungsgemäße Verbindung auch geeignet als Mittel zur Schönung von Schwarz-, Rot-, Gelb- oder Braun-Tönen, beispielsweise in Tonern,
15 Entwicklern, Druckfarben, Lacken, Kunststoffen, Gummimaterialien, Anstrichfarben, Büroartikeln, Künstlerfarben oder Ink-Jet-Tinten.

Weiterhin ist das erfindungsgemäße Produkt auch geeignet als Farbmittel für Farbfilter sowohl für die additive wie subtraktive Farberzeugung sowie als Farb-
20 und Ladungssteuermittel für elektronische Tinten ("electronic inks") oder "electronic paper" ("e-paper"), die aus der Literatur bekannt sind, wie beispielsweise aus Shuichi Maeda, Kohei Gocho and Makoto Omodani, "Electrical Twisting Sticks in a Transparent Tube", Proceedings of the International Congress of Imaging Science 2002, Tokyo, S. 507-508.

25 Weiterhin ist die erfindungsgemäß beschriebene Verbindung auch geeignet zur Oberflächenmodifizierung von Pigmentpartikeln wie beispielsweise beschrieben in WO 01/30919 A1, US 5'922'118 oder US 5'554'739.

30 Darüber hinaus kann die erfindungsgemäß beschriebene Verbindung als Ladungssteuermittel das Aufladungs- sowie das Ladungsstabilitätsverhalten von Elektretmaterialien, insbesondere Elektretfasern, erheblich verbessern. Typische Elektretmaterialien basieren auf Polyolefinen, halogenierten Polyolefinen,

Polyacrylaten, Polyacrylnitrilen, Polystyrolen oder Fluorpolymeren, wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen und perfluoriertes Ethylen und Propylen, oder auf Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyetherketonen, auf Polyarylsulfiden, insbesondere

5 Polyphenylensulfiden, auf Polyacetalen, Celluloseestern, Polyalkylenterephthalaten sowie Mischungen daraus. Elektretmaterialien, insbesondere Elektretfasern, können beispielsweise zur (Feinst-)Staubfiltration eingesetzt werden. Die Elektretmaterialien können ihre Ladung durch Corona- oder Triboaufladung erhalten.

10

Weiterhin kann die erfindungsgemäß beschriebene Verbindung als Ladungssteuermittel in elektrostatischen Trennvorgängen, insbesondere in Trennvorgängen von Polymeren verwendet werden. Ohne Ladungssteuermittel laden sich "Low Density Polyethylen (LDPE)" und "High Density Polyethylen"

15

(HDPE) reibungselektrisch weitestgehend ähnlich auf. Nach Ladungssteuermittelzugabe laden sich LDPE stark positiv und HDPE stark negativ auf und lassen sich so gut trennen. Neben der äußerlichen Aufbringung der Ladungssteuermittel ist auch eine Einarbeitung derselben in das Polymer möglich, um beispielsweise ein Polymer innerhalb der triboelektrischen Spannungsreihe zu

20 verschieben und eine entsprechende Trennwirkung zu erhalten. Ebenso lassen sich auf diese Weise andere Polymere wie z.B. Polypropylen (PP) und/oder Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyvinylchlorid (PVC) voneinander trennen.

25

Die erfindungsgemäß beschriebene Verbindung kann ferner auch zur Trennung von Salzmineralien verwendet werden, indem sie durch Zugabe (Oberflächenkonditionierung) die substratspezifische elektrostatische Aufladung verbessert.

30

Weiterhin kann die erfindungsgemäß beschriebene Verbindung aufgrund der Ladungssteuereigenschaften auch als „Electroconductivity Providing Agents“ (ECPA) in Tinten für Tintenstrahldrucker eingesetzt werden.

Die genannten Analysemethoden werden wie folgt durchgeführt:

1) HPLC:

- Säule: RP-select B;
- Elutionsmittel: Methanol/Wasser
beginnend mit 30 % Methanol/70 % Wasser, dann innerhalb von
20 Minuten
auf 50 % Methanol,
dann innerhalb von 10 Minuten auf 100 % Methanol, dann 10 Minuten
konstant auf 100 % Methanol bleiben;
- Temperatur: 40°C;
- Durchfluss: 0,2 ml/Minute;

2) Head space + GC/MS:

a) Head space: 120°C, 60 Minuten

b) GC/MS

- Säule: HP-624 (VOC), (0,25 mm, 60 m);
- Trägergas: Helium;
- Ofen: 40°C (2 Minuten), 250°C (20 K/Minute), 250°C (30 Minuten);
- Split ratio: 30:1

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile und Prozent Gewichtsprozent.

Herstellungsbeispiel:

2,6 l Chlorbenzol und 600 g Aluminiumchlorid wurden in einem Kolben unter Rühren bei 25°C zusammengegeben, anschließend portionsweise 986 g p-Chlorbenzoltrichlorid bei max. 35°C zugefügt, die Mischung auf 60°C erwärmt, 6 Stunden nachgerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden bei 30 bis 40°C 520 ml m-Toluidin zur Mischung zugefügt, die Mischung langsam auf 130°C erhitzt und dann bei dieser Temperatur 2 Stunden nachgerührt. Dann wurden 2,1 l Anilin innerhalb von 3 Stunden zugegeben und die Reaktionstemperatur auf 160 bis 165°C erhöht. Hierbei wird das Chlorbenzol abdestilliert. Um das restliche Chlorbenzol zu entfernen, wurde bei 160 bis 165°C

ein leichtes bis mittleres Vakuum angelegt. Schließlich wurde wieder abgekühlt und das Vakuum abgestellt.

Dann wurden in einem zweiten Kolben 3,3 l 33 %ige Natronlauge vorgelegt, die Reaktionsmischung aus dem ersten Kolben unter Rühren bei ca. 95°C zugegeben

5 und 3 Stunden bei 95°C nachgerührt. Nach Zugabe von 2 l Wasser zur Reaktionsmischung und Rühren wurde die untere Aluminat-Phase abgetrennt. Danach wurden 9,2 l Chlorbenzol sowie 4 l Wasser zur Mischung zugegeben, unter Rühren auf 50°C erwärmt und erneut 1 Stunde absetzen lassen. Die untere chlorbenzolische Phase, die die "Blaubase" enthält, wurde abgetrennt und in
10 40 %iger Schwefelsäure-Lösung in einer Fällungs-Kaskade bei ca. 50 bis 70°C gefällt und anschließend das erhaltene "Farbbasensulfat" abfiltriert.

Das gefällte und filtrierte Farbbasensulfat wurde mit 90 bis 100°C heißem Wasser gewaschen und einer Wasserdampfdestillation bei 100°C, anschließender

15 Filtration und Trocknung bei ca. 110°C auf einem Etagentellertrockner, Anteilen des getrockneten Produkts mit der zehnfachen Gewichtsmenge an Wasser und einer zweiten Wasserdampfdestillation mit anschließender Filtration und Trocknung bei 110°C unterzogen.

Charakterisierung:

- 20 - Aussehen: dunkelblaues Pulver
- Anilin-Gehalt: 180 ppm (GC-HS nach 1 h/120°C)
- Anilin-Gehalt: 290 ppm (HPLC in Methanol/Wasser, nach 1 h/120°C)
- m-Toluidin-Gehalt: < 50 ppm (HPLC in Methanol/Wasser, nach 1 h/120°C)
- Chlorbenzol-Gehalt: 30 ppm (GC-HS nach 1 h/120°C)
- 25 - tan δ (1 kHz): 0,03
- spezifischer Widerstand: $5 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$
- Kristallinität: Peaks im Röntgenbeugungsdiagramm bei folgenden Winkeln 2θ (CuK α -Strahlung): 6,93°(mittel); 12,03°(mittel); 13,90°(mittel); 18,44°(stark); 21,13°(schwach); 21,64°(schwach); 22,45°(schwach); 24,57°(schwach);
30 28,14°(schwach); 30,53°(schwach); 32,42°(schwach); das erfindungsgemäße blaue Farbmittel zeigt gegenüber dem bislang bekannten Triphenylmethan-Farbstoff mit deutlich höherem Gehalt an Verunreinigungen, wie beispielsweise Anilin oder Chlorbenzol, keinen (schwachen) Peak bei $2\theta = 6^\circ$ auf;

- IR-Spektrum: charakteristische Banden bei folgenden Wellenzahlen ν [1/cm]:
3600-3300 (mehrere Banden, schwach); 3300-2600 (mehrere Banden, schwach);
2600-1700 (mehrere Banden, schwach); 1650-1600 (eine Bande, mittel); 1600-
1550 (eine Bande, stark); 1550-1450 (mehrere Banden, mittel); 1400-1300 (zwei
5 Banden, stark); 1300-1200 (mehrere Banden, mittel); 1200-1150 (eine Bande,
stark); 1150-1000 (mehrere Banden, mittel); 1000-400 (mehrere Banden,
schwach);
- DSC: keine Zersetzung bis 250°C (unter Luftatmosphäre);
Zersetzungsspeaks bei 262°C (schwach), 295°C (mittel), ab 315°C (stark);
- 10 - pH-Wert: 2,8
- Leitfähigkeit: 450 $\mu\text{S/cm}$
- Restfeuchte: 1,6 % (Karl-Fischer)
- Teilchengrößenverteilung: $d_{50} = 7,4 \mu\text{m}$, $d_{95} = 17,2 \mu\text{m}$ (Coulter-Counter);

15 Anwendungsbeispiel 1

- 1 Teil der Verbindung aus dem Herstellungsbeispiel wird mittels eines Kneters
innerhalb von 30 Minuten in 99 Teile eines Tonerbindemittels (Styrol-Acrylat-
Copolymer 60:40 [®]Almacryl B-1501) homogen eingearbeitet. Anschließend wird
auf einer Labor-Universalmühle gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter
20 klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis 25 μm) wird mit einem Carrier
aktiviert, der aus mit Styrol-Methacrylat-Copolymer (90:10) beschichteten
Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 μm besteht.

- Die Messung erfolgt an einem üblichen q/m-Messstand. Durch Verwendung eines
25 Siebes mit einer Maschenweite von 45 μm wird sichergestellt, dass bei den
Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen wird. Die Messungen erfolgen bei ca.
50 %iger relativer Luftfeuchte. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden die in
der nachstehenden Tabelle angegebenen q/m-Werte [$\mu\text{C/g}$] gemessen:

Aktivierdauer	Aufladung q/m [$\mu\text{C/g}$]
5 Min.	+14
10 Min.	+15
30 Min.	+15
2 Std.	+16

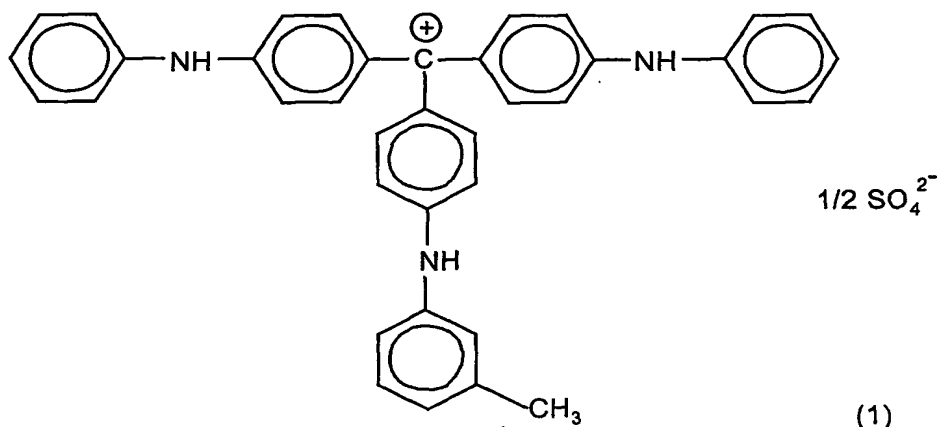
Anwendungsbeispiel 2:

- 5 Es wird wie in Anwendungsbeispiel 1 verfahren, wobei zusätzlich noch 5 Teile eines organischen Pigments (Ruß[®] Mogul L, Cabot) eingearbeitet werden.

Bsp. Nr.	q/m [$\mu\text{C/g}$]			
	5 Min.	10 Min.	30 Min.	120 Min.
2	+10	+12	+13	+14

Patentansprüche:

1. Verbindung der Formel (1),



5

gekennzeichnet durch einen Gehalt an primären aromatischen Aminen von weniger als 2000 ppm, bestimmt durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie.

- 10 2) Verbindung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an primären aromatischen Aminen, insbesondere Anilin und m-Toluidin, von weniger als 1000 ppm.
- 3) Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch eine
- 15 Leitfähigkeit zwischen 0,001 und 1,5 mS/cm, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1 mS/cm, in 5 gew.-%iger wässriger Dispersion.
- 4) Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, durch Friedel-Crafts-Alkylierung von p-Chlorbenzotrichlorid mit Chlorbenzol,
- 20 Substitution des aromatisch gebundenen Chlors durch Anilin und m-Toluidin, alkalische Hydrolyse zur Farbstoffbase und Ausfällen als Farbbasensulfat der Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass das Farbbasensulfat
- a) in Wasser aufgenommen und einer ersten Wasserdampfdestillation unterzogen, anschließend filtriert und gegebenenfalls bei 50 bis 180°C
- 25 getrocknet wird,

- b) der Presskuchen mit Wasser versetzt bzw. das gegebenenfalls getrocknete Farbbasensulfat mit Wasser angeteigt,
- c) einer weiteren Wasserdampfdestillation und Filtration unterzogen
- d) und einer Trocknung bei 50 bis 180°C unterworfen wird.

5

5) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt b) und c), gegebenenfalls einschliesslich d), ein- bis zehnmal, vorzugsweise zwei- bis viermal, wiederholt wird, wobei Schritt d) nach der letzten Wiederholung in jedem Fall durchgeführt wird.

10

6) Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung bei einer Temperatur zwischen 80 und 160°C durchgeführt wird.

7) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Farbbasensulfat im Verhältnis 1:1 bis 1:1000 mit Wasser versetzt bzw. angeteigt wird.

8) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Farbbasensulfat vor der ersten Wasserdampfdestillation und/oder vor einer oder mehreren weiteren Wasserdampfdestillationen einer Nassmahlung unterzogen wird.

9) Verwendung der Verbindung der Formel (1) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 als Farbmittel zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien, Büroartikeln und Reinigungsmitteln.

10) Verwendung nach Anspruch 9 zum Pigmentieren von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Dispersionsanstrichfarben, Holzanstrichfarben, Druckfarben, Künstlermalfarben, Gummimaterialien, Tinten, vorzugsweise Ink-Jet-Tinten, Pulverlacken und elektrophotographischen Tonern und Entwicklern.

11) Verwendung nach Anspruch 10 als Farbmittel und Ladungssteuermittel für elektrophotographische Toner und Entwickler.

12) Verwendung nach einem der Ansprüche 9 bis 11 als Mittel zur Schönung von Schwarz-, Rot-, Gelb- oder Braun-Tönen in Tonern, Entwicklern, Druckfarben, Lacken, Kunststoffen, Gummimaterialien, Anstrichfarben, Büroartikeln, Künstlerfarben oder Ink-Jet-Tinten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D11/00 C09B11/12 G03G9/09		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D C09B G03G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 671 553 A (PAPENFUSS THEODOR ET AL) 20 June 1972 (1972-06-20) cited in the application	1-3
A	example 9	4-8
X	WO 88 04442 A (HOECHST AG) 16 June 1988 (1988-06-16) the whole document & US 5 061 585 A 29 October 1991 (1991-10-29) cited in the application	1-3,9-12
X	EP 1 204 005 A (CLARIANT GMBH) 8 May 2002 (2002-05-08) cited in the application page 7, line 17 - line 38	1-3,9-12
-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">13 February 2004</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">23/02/2004</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Ketterer, M</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/11620

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 89 09833 A (MILLS RANDELL L) 19 October 1989 (1989-10-19) page 208, line 1 -page 209, line 5 -----	4-8
X	EP 0 705 886 A (HOECHST AG) 10 April 1996 (1996-04-10) page 14, line 1 - line 28 -----	1-3,9-12
X	EP 0 658 819 A (CANON KK) 21 June 1995 (1995-06-21) page 39, line 1 - line 30 -----	1-3,9-12
X	EP 0 639 611 A (HOECHST AG) 22 February 1995 (1995-02-22) page 12, line 43 -page 13, line 22 -----	1-3,9-12
X	EP 0 615 007 A (HOECHST AG) 14 September 1994 (1994-09-14) page 12, line 36 -page 13, line 3 -----	1-3,9-12
X	EP 0 623 941 A (HOECHST CELANESE CORP) 9 November 1994 (1994-11-09) claim 5; example 4 -----	1-3,9-12
X	EP 0 908 789 A (CLARIANT GMBH) 14 April 1999 (1999-04-14) page 14, line 31 -page 15, line 1 -----	1-3,9-12
X	EP 1 061 419 A (CLARIANT GMBH) 20 December 2000 (2000-12-20) page 6, line 18 - line 19 -----	1-3,9-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11620

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3671553	A	20-06-1972	DE 1919724 A1	05-11-1970
			BE 749217 A1	20-10-1970
			CH 534716 A	15-03-1973
			CS 170146 B2	27-08-1976
			CS 170147 B2	27-08-1976
			FR 2045482 A5	26-02-1971
			GB 1306092 A	07-02-1973
			JP 49006367 B	14-02-1974
			RO 57330 A1	15-01-1975
WO 8804442	A	16-06-1988	DE 3641525 A1	16-06-1988
			AU 605475 B2	17-01-1991
			AU 6895787 A	30-06-1988
			DE 3784736 D1	15-04-1993
			WO 8804442 A2	16-06-1988
			EP 0334840 A1	04-10-1989
			JP 2501506 T	24-05-1990
			JP 7074918 B	09-08-1995
			KR 9503308 B1	10-04-1995
			US 5061585 A	29-10-1991
EP 1204005	A	08-05-2002	DE 10054344 A1	29-05-2002
			CA 2360977 A1	02-05-2002
			EP 1204005 A2	08-05-2002
			JP 2002201374 A	19-07-2002
			US 2002098435 A1	25-07-2002
WO 8909833	A	19-10-1989	AT 187776 T	15-01-2000
			AU 3445489 A	03-11-1989
			CN 1047075 A , B	21-11-1990
			DE 68929117 D1	20-01-2000
			DE 68929117 T2	24-08-2000
			EP 0414730 A1	06-03-1991
			JP 3025817 B2	27-03-2000
			JP 3505574 T	05-12-1991
			WO 8909833 A1	19-10-1989
			US 5773592 A	30-06-1998
			US 6555663 B1	29-04-2003
EP 0705886	A	10-04-1996	CA 2159872 A1	06-04-1996
			DE 4447593 A1	14-08-1996
			DE 59509352 D1	26-07-2001
			EP 0705886 A2	10-04-1996
			ES 2160134 T3	01-11-2001
			JP 3323371 B2	09-09-2002
			JP 8209017 A	13-08-1996
			US 6028178 A	22-02-2000
			US 6168895 B1	02-01-2001
EP 0658819	A	21-06-1995	JP 3074586 B2	07-08-2000
			JP 7152199 A	16-06-1995
			JP 3074587 B2	07-08-2000
			JP 7191494 A	28-07-1995
			JP 3184705 B2	09-07-2001
			JP 8015891 A	19-01-1996
			CN 1107586 A , B	30-08-1995
			EP 1050782 A1	08-11-2000
			EP 0658819 A2	21-06-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11620

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0658819	A		KR 159576 B1 SG 49172 A1 US 6541174 B1 US 6187496 B1 US 6077638 A	20-03-1999 18-05-1998 01-04-2003 13-02-2001 20-06-2000
EP 0639611	A	22-02-1995	DE 4327595 A1 EP 0639611 A2 JP 7097515 A US 5554722 A	23-02-1995 22-02-1995 11-04-1995 10-09-1996
EP 0615007	A	14-09-1994	DE 4307398 A1 DE 4321289 A1 EP 0615007 A1 FI 941069 A JP 7003521 A NO 940812 A US 5871845 A	01-12-1994 05-01-1995 14-09-1994 10-09-1994 06-01-1995 12-09-1994 16-02-1999
EP 0623941	A	09-11-1994	CN 1097774 A DE 69404736 D1 DE 69404736 T2 EP 0623941 A2 JP 3199947 B2 JP 6340769 A US 5558809 A	25-01-1995 11-09-1997 08-01-1998 09-11-1994 20-08-2001 13-12-1994 24-09-1996
EP 0908789	A	14-04-1999	DE 19744097 A1 DE 19804899 A1 BR 9803874 A CA 2249516 A1 CN 1214473 A ,B CZ 9803204 A3 EP 0908789 A1 JP 11202558 A TW 493110 B US 6117606 A	08-04-1999 12-08-1999 14-03-2000 06-04-1999 21-04-1999 14-04-1999 14-04-1999 30-07-1999 01-07-2002 12-09-2000
EP 1061419	A	20-12-2000	DE 19927835 A1 BR 0003026 A CA 2311893 A1 CN 1281166 A EP 1061419 A1 JP 2001055520 A TW 499623 B US 6391507 B1 US 2002062763 A1	21-12-2000 03-04-2001 18-12-2000 24-01-2001 20-12-2000 27-02-2001 21-08-2002 21-05-2002 30-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio Aktenzeichen

PCT/EP 03/11620

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D11/00 C09B11/12 G03G9/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D C09B G03G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 671 553 A (PAPENFUSS THEODOR ET AL) 20. Juni 1972 (1972-06-20) in der Anmeldung erwähnt	1-3
A	Beispiel 9	4-8
X	WO 88 04442 A (HOECHST AG) 16. Juni 1988 (1988-06-16) das ganze Dokument & US 5 061 585 A 29. Oktober 1991 (1991-10-29) in der Anmeldung erwähnt	1-3, 9-12
X	EP 1 204 005 A (CLARIANT GMBH) 8. Mai 2002 (2002-05-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 17 - Zeile 38	1-3, 9-12
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/11620

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN.

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 89 09833 A (MILLS RANDELL L) 19. Oktober 1989 (1989-10-19) Seite 208, Zeile 1 -Seite 209, Zeile 5 ---	4-8
X	EP 0 705 886 A (HOECHST AG) 10. April 1996 (1996-04-10) Seite 14, Zeile 1 - Zeile 28 ---	1-3,9-12
X	EP 0 658 819 A (CANON KK) 21. Juni 1995 (1995-06-21) Seite 39, Zeile 1 - Zeile 30 ---	1-3,9-12
X	EP 0 639 611 A (HOECHST AG) 22. Februar 1995 (1995-02-22) Seite 12, Zeile 43 -Seite 13, Zeile 22 ---	1-3,9-12
X	EP 0 615 007 A (HOECHST AG) 14. September 1994 (1994-09-14) Seite 12, Zeile 36 -Seite 13, Zeile 3 ---	1-3,9-12
X	EP 0 623 941 A (HOECHST CELANESE CORP) 9. November 1994 (1994-11-09) Anspruch 5; Beispiel 4 ---	1-3,9-12
X	EP 0 908 789 A (CLARIANT GMBH) 14. April 1999 (1999-04-14) Seite 14, Zeile 31 -Seite 15, Zeile 1 ---	1-3,9-12
X	EP 1 061 419 A (CLARIANT GMBH) 20. Dezember 2000 (2000-12-20) Seite 6, Zeile 18 - Zeile 19 -----	1-3,9-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/11620

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3671553 A	20-06-1972	DE 1919724 A1	05-11-1970
		BE 749217 A1	20-10-1970
		CH 534716 A	15-03-1973
		CS 170146 B2	27-08-1976
		CS 170147 B2	27-08-1976
		FR 2045482 A5	26-02-1971
		GB 1306092 A	07-02-1973
		JP 49006367 B	14-02-1974
		RO 57330 A1	15-01-1975
WO 8804442 A	16-06-1988	DE 3641525 A1	16-06-1988
		AU 605475 B2	17-01-1991
		AU 6895787 A	30-06-1988
		DE 3784736 D1	15-04-1993
		WO 8804442 A2	16-06-1988
		EP 0334840 A1	04-10-1989
		JP 2501506 T	24-05-1990
		JP 7074918 B	09-08-1995
		KR 9503308 B1	10-04-1995
		US 5061585 A	29-10-1991
EP 1204005 A	08-05-2002	DE 10054344 A1	29-05-2002
		CA 2360977 A1	02-05-2002
		EP 1204005 A2	08-05-2002
		JP 2002201374 A	19-07-2002
		US 2002098435 A1	25-07-2002
WO 8909833 A	19-10-1989	AT 187776 T	15-01-2000
		AU 3445489 A	03-11-1989
		CN 1047075 A ,B	21-11-1990
		DE 68929117 D1	20-01-2000
		DE 68929117 T2	24-08-2000
		EP 0414730 A1	06-03-1991
		JP 3025817 B2	27-03-2000
		JP 3505574 T	05-12-1991
		WO 8909833 A1	19-10-1989
		US 5773592 A	30-06-1998
		US 6555663 B1	29-04-2003
EP 0705886 A	10-04-1996	CA 2159872 A1	06-04-1996
		DE 4447593 A1	14-08-1996
		DE 59509352 D1	26-07-2001
		EP 0705886 A2	10-04-1996
		ES 2160134 T3	01-11-2001
		JP 3323371 B2	09-09-2002
		JP 8209017 A	13-08-1996
		US 6028178 A	22-02-2000
		US 6168895 B1	02-01-2001
EP 0658819 A	21-06-1995	JP 3074586 B2	07-08-2000
		JP 7152199 A	16-06-1995
		JP 3074587 B2	07-08-2000
		JP 7191494 A	28-07-1995
		JP 3184705 B2	09-07-2001
		JP 8015891 A	19-01-1996
		CN 1107586 A ,B	30-08-1995
		EP 1050782 A1	08-11-2000
		EP 0658819 A2	21-06-1995

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/11620

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0658819 A		KR 159576 B1	20-03-1999
		SG 49172 A1	18-05-1998
		US 6541174 B1	01-04-2003
		US 6187496 B1	13-02-2001
		US 6077638 A	20-06-2000
EP 0639611 A	22-02-1995	DE 4327595 A1	23-02-1995
		EP 0639611 A2	22-02-1995
		JP 7097515 A	11-04-1995
		US 5554722 A	10-09-1996
EP 0615007 A	14-09-1994	DE 4307398 A1	01-12-1994
		DE 4321289 A1	05-01-1995
		EP 0615007 A1	14-09-1994
		FI 941069 A	10-09-1994
		JP 7003521 A	06-01-1995
		NO 940812 A	12-09-1994
		US 5871845 A	16-02-1999
EP 0623941 A	09-11-1994	CN 1097774 A	25-01-1995
		DE 69404736 D1	11-09-1997
		DE 69404736 T2	08-01-1998
		EP 0623941 A2	09-11-1994
		JP 3199947 B2	20-08-2001
		JP 6340769 A	13-12-1994
		US 5558809 A	24-09-1996
EP 0908789 A	14-04-1999	DE 19744097 A1	08-04-1999
		DE 19804899 A1	12-08-1999
		BR 9803874 A	14-03-2000
		CA 2249516 A1	06-04-1999
		CN 1214473 A ,B	21-04-1999
		CZ 9803204 A3	14-04-1999
		EP 0908789 A1	14-04-1999
		JP 11202558 A	30-07-1999
		TW 493110 B	01-07-2002
		US 6117606 A	12-09-2000
EP 1061419 A	20-12-2000	DE 19927835 A1	21-12-2000
		BR 0003026 A	03-04-2001
		CA 2311893 A1	18-12-2000
		CN 1281166 A	24-01-2001
		EP 1061419 A1	20-12-2000
		JP 2001055520 A	27-02-2001
		TW 499623 B	21-08-2002
		US 6391507 B1	21-05-2002
		US 2002062763 A1	30-05-2002